PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

58-069252

(43) Date of publication of application: 25.04.1983

(51)Int.CI.

C08L101/00 C08J 3/24 C08J 5/18 C08K 3/00 H01B 3/44 H01G 4/20

(21)Application number : 56-168072

(71)Applicant: KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

21.10.1981

(72)Inventor: TERAMOTO KAKICHI

NAKAMURA KENICHI

MURAYAMA NAOHIRO

(54) DIELECTRIC FILM AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled film having a large dielectric capacity without suffering dielectric constant reduction during stretching, by crosslinking a thermoplastic resin contg. fine dielectric porcelain powder dispersed therein, and then stretching the resin under specified conditions.

CONSTITUTION: 5W60vol% fine dielectric porcelain powder having a particle size of 0.01W10,,, such as barium titanate, 0W10vol% fine electrically conductive powder such as carbon black and, if necessary, a crosslinking agent such as triallyl isocyanurate are blended with a thermoplastic resin such as PE or a vinylidene fluoride resin to obtain a compsn., which is then kneaded by means of heated roll to obtain a rolled sheet. The sheet is irradiated with radiation to crosslink the resin to such a degree as to give a gel fraction of 20W75%. When the resin is a crystalline high-molecular compd., the sheet is stretched at a temp. within the range of from 20° C lower than the m.p. of the resin to the decomposition temp. thereof. When the resin is an amorphous high-molecular compd., the sheet is stretched at a temp. within the range of from 20° C lower than the glass transition point of the resin to the decomposition temp. thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(9) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭58—69252

Int. Cl.3	識別記号	庁内整理番号	❸公開 昭和58年(1983)4月25日
C 08 L 101/00			
C 08 J 3/24		7180—4 F	発明の数 2
5/18		7415—4 F	審査請求 未請求
C 08 K 3/00	CAH	7342—4 J	
H 01 B 3/44		7435—5 E	
H 01 G 4/20		2109—5E	(全 8 頁)
H 01 B 3/44	CAH	7435—5 E	,

②特 願 昭56—168072

②出 願 昭56(1981)10月21日

⑫発 明 者 寺本嘉吉

いわき市錦町堰下55-1

@発 明 者 中村謙一

いわき市錦町原田154の3

⑩発 明 者 村山直広

いわき市鎌田字寿金沢79-16

⑪出 願 人 呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁

目9番11号

個代 理 人 弁理士 土屋勝

男 紐 書

1. 発明の名称

時電体フィルムおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲・

1、ゲル分率が20万至75%になるように架 着された熱可塑性樹脂に酶電体磁器複粒子を分 散させ、そして延伸成形されていることを特徴 とする簡単体フイルム。

2、導電体徴粒子が含有されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の誘電体フィルム。

3、 導電体 複粒子がカーポンプラックであると とを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の跨 電体フィルム。

4、熱可塑性樹脂が弗化ビニリデン樹脂である ことを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至解 3項のいずれか1項に影戦の誘電体フイルム。 5、機電体磁器複粒子が強誘電体磁器複粒子で あることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃 至第4項のいずれか1項に影戦の勝電体フイル 40

6、強飾電体磁器 微粒子がペロブスカイト型強 時電体磁器 参粒子であることを特徴とする特許 静家の範囲館 5 項記載の時間体フイルム。

7、 移電体磁器 数粒子が嵌化チタン系磁器 数粒子であることを特徴とする 特許 請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか1項に記載の移電体フィルム。

8、時電体磁器を粒子の粒径が 0.01万至 1 0 μm であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項 乃至第 7 項のいずれか 1 項に記載の時間体フィルム。

9、勝電体磁器像粒子が組成物中10~60 mの体験/分率を占めることを特徴とする特許的 水の範囲第1項及至第8項のいずれか1項に記載の鋳電体フイルム。

10、時年体品器像粒子と熱可塑性樹脂からなる組成物の熱可塑性樹脂を架構させる工程、そして、その熱可塑性樹脂が結晶性晶分子である場合にはその樹脂の厳点よりも20℃低い温度で

あり、かつ、その樹脂の分解開始温度より低い温度で、また、その熱可塑性樹脂が無定形高分子である場合にはその樹脂のガラス転移点よりも20℃低い温度より高い温度であり、かつ、その樹脂の分解原始温度より低い温度で延伸する工程からなることを特徴とする鋳電体フイルムの製造方法。

11、熱可塑性樹脂を架構させる工程が、熱可塑性樹脂に予じめ架構剤を混合させた上で放射線架構させることによつて行なわれることを特象とする特許請求の範囲第10項記載の鋳電体フィルムの製造方法。

12、熱可塑性樹脂が非化ビニリデン樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲第10項または第11項記載の鋳電体フイルムの製造方法。13、延伸する工程が架橋工程の終了後になされることを特徴とする特許請求の範囲第10項乃至第12項のいずれか1項に記載の時電体フイルムの製造方法。

14、延伸する工程が架構工程の中途段階から関

大きな静電容量を有する静電体フイルムが必要となってきている。 その一手段として、薄膜化は有力な方法であるが、延伸することによって得られる成形物は跨電率が低下するという欠点がある。

かかる現状に鑑み、この発明の目的は、延伸によっても簡電率が低下しない静電体フィルム及びその製造方法を提供するものであり、更に、より一層大きな静電容量を有する静電体を提供することにある。

始されることを特徴とする特許請求の範囲第10 項乃至第12項のいずれか1項に記載の誘電体 フイルムの製造方法。

15、延伸工程がインフレーション法によりなされるととを特徴とする特許請求の範囲第10項乃至第14項のいずれか1項に記載の誘電体フイルムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

との発明は、 跨電体フイルムおよび その製造方法に関するものであり、 その誇電体フイルムは 特に 架橋された 高分子と、 跨電体磁器 敬 粒子からなるものである。

高い時電率と成形加工性を兼ね備えた誘電体としては、跨電体磁器徹粒子を分散させた熱可塑性樹脂成形物が知られている。かかる成形物は薄膜が容易に得られ、跨電率も比較的大きいので比較的大きな静電容量が得られる。

しかしながら、近時の電気部品の小型化の受訪 のもとにコンテンサーの小型化を図る上で、かか る野電容量の大きさではなお不十分であり、より

この発明に係る時能体フイルムは、ゲル分率が 約20万至75岁になぶように架橋された熱可塑 性樹脂に時間体磁器粒子を分岐させ、そして延伸 成形して得ることができる。

使用できる熱可塑性樹脂としては、ポリエチレ ン、ポリプロピレン、弗化ピニリデン樹脂などの 結晶性高分子及びポリ塩化ビニル樹脂組成物など の無定形高分子などの任意のものが広く用いられ る。しかしながら、成形物の鋳篭率を大きくする 上で熱可塑性樹脂自体の誘覚率は支配的であるた め、跨電率の大きな熱可塑性樹脂、例えば弗化ビ ニリデン樹脂を用いるのが特に好ましい。なお、 とこで「弗化ピニリデン樹脂」とは弗化ピニリテ ンホモポリマー(以下、「PVDF」という)に 限るものではなく、弗化ビニリテンを約50モル ≶以上、好ましくは約7 Q モルラ以上、より好ま しくは約80モル乡以上含有し、これと共富合可 能なコモノマー、例えば弗化ピニル、クロロフロ ロビニリテン、クロロトリフロロエチレン、テト ラフロロエチレン、ヘキサフロロプロヒレンなど

の合非素オレフインなどの1 種若しくは2 種以上との共重合体を含有するものをも意味するものとする。

前述したような熱可塑性樹脂を架構させる方法としては、常法の方法であればいずれでもよく、 例えば、熱可塑性樹脂を放射級にて架構させる方法、熱可塑性樹脂に架備剤やよび砂管体磁器複数

熱可塑性樹脂に混合される砂電体磁器像粒子としては、例えば、チタン酸ペリウム、チタン酸鉛、チタンジルコン酸鉛などのペロプスカイト型結晶標準をもつ強砂電体磁器像粒子を使用するのが特に好ましいが、前述した強勢電体磁器像粒子以外の砂電体像粒子、例えば酸化チタン系の砂電体も用いるのが好ましい。

使用できる時電体磁器を対子の粒径は、好ましくは約0.01 μm 乃至10 μm、より好ましくは約0.02 μm 乃至4 μmの範囲にあるのがよい。この粒子径が上記範囲より大きすぎると、審験ができなくなるか、またはできたとしても絶縁耐力が低くなりすぎて好ましくなく、粒子径が小さすぎると溶験状態の粘度が上がりすぎて加工性が悪くなり好ましくない。

舞電体磁器数粒子は、得られる時電体フィルム中に分散される限り、任意の量を含めることができるが、好ましくは体被分率で約5万至60%あるのがより、約10万至30%あるのがより好ましい。時電体磁器数粒子が多すぎると成形性

子を混合分散させた後、放射線によつて架構させる方法、 高方法、 熱果構させる方法、 化学架構させる方法 などが挙げられる。

その熱可塑性樹脂を架橋する場合、その架構度 合は、ゲル分率が約20万至75g、好ましくは **約30万至65%、より好ましくは約35万至6U** 乡になるようにするのがよい。そのゲル分率が小 さくなりすぎると、低伸した場合に洗動してしま い、またそのゲル分率が大きすぎると来傷化が進 みすぎていて拝襲化が困難となる。なお、ことで 「ゲル分率」とは、熱可塑性樹脂の食器様によつ て、その動可塑性樹脂の未架橋物を抽出したとき に残留したゲル分量の抽出前歯脂量に対する比率 をすて表示した値である。この僚の抽出温度は、 その酵菓の熱可塑性樹脂に対する酵菓和効果が認 められる温度であれば良く、独出時間は24時間 とする。例えば、熱可塑性樹脂が弗化ビニリデン 相脂である場合には、ジメチルアセトアミドを影 **蘇とし、100℃で抽出するととによつてゲル分** 率を央定することができる。

が悪くなり、かつ、延伸による時電率の低下が生 じやすく望ましくなく、また、少なすぎると得られる鋳電体フィルムの鋳電率が小さくなるので好ましくない。

との発明に係る時間体フィルムには、熱可塑性 樹脂及び跨電体磁器数粒子の他に、導電体数粒子 その他の成分が含まれていてもよい。特に導電体 微粒子を含有せしめたときにはより一層大きな顔 電率が得られ、しかも延伸により顕著な体験固有 抵抗の増大が得られる。海電体御粒子としては、 アセチレンプラツク、ファーネスプラツクなどの 各種カーポンプラツクを始め、鉄、ニツケル、ア ルミニウムなどの金属御粉末などが用いられる。 導電体徴粒子の粒径は好ましくは約 0.01 μm、より 好ましくは約0.05 μm 乃至4 μmの範囲にあるもの がよい。また、導電体微粒子の無は、得られる時 世体フイルムに対して約10容量多以下になるよ うに混合するのが好ましく、約6容量を以下にな るように混合するのかより好ましい。かかる範囲 外であると、処伴による体模固有固有抵抗の増大

特問母58-69252(4)

はなお認められるものの、体験固有抵抗値そのも のが小さくなり好ましくない。

前述のようにして得られる架構熱可塑性樹脂は、 架橋している間にまたは架橋後に延伸される。

延伸温度は、例えば、熱可塑性樹脂が結晶性高分子である場合には、その樹脂の融点より20℃程度低い温度より高くかつその樹脂の分解開始温度よりは低い温度であり、また、熱可整性樹脂が無定彩高分子である場合には、その樹脂のガラス転移点より20℃程度出い温度より高くかつその樹脂の分解酶始温度より低い温度であるのがよい。

電体フィルムは、従来の方法によつて得たものに 比べて優れた性質を有するものである。すなわち、 この発明に係る時電体フィルムは、延伸によつて も時電率が低下しないばかりか、コンデンサーの 小型化を図る上で要求される十分大きな影電客量 を有するものである。

以下、この発明を実施例によつて更に詳細に脱明するが、この発明はかかる実施例に限定されるものではない。

夹油剑 1

PVDF(商品名「KF#1000」:負羽化学工業制製)とチタン酸パリウム(商品名「BT-204」;富士チタン工業制製)を体積分率73:27で180での熱ロールで混練りした。との 候、PVDFの架構剤であるトリアリルイソシア RVDFVDF100重量部に対し2重量部を 同時に抵加した。待られたロールシートを、240 での熱プレスで、導み100mm、直径6cmの円板 状に成形し、ア級を4 Mrad 照射し、PVDFを栄 そさせた。次いて、図に示したような装置を用い 延伸操作をより効率的に行なう上で、前者の場合には、好ましくはその側脂の細点より高い温度で、より好ましくはその側脂の融点よりも約10℃以上高い温度で延伸するのがよく、また後者の場合には、好ましくはその樹脂のガラス転移点より10℃程度低い温度より高い温度、より好ましくはガラス転移点以上の温度で延伸するのがよい。

との発明に係る方法は前述したような条件に従 つて行なえばよく、この方法によつて得られる時

て、このプレスシートを220 Cで第1 表に示すような種々の延伸倍率で延伸した。

圏に示す装置及び延伸方法を説明すると、円板状に成形された試料(1)を、パッキング(2/2)を介してリング(3)及びシリンダー(4)により挟持し、クランプ(5)により締めつけ固定した。次いで、ここに圏の矢印の方向から空気あるいは窒素などの不活性高圧ガスを吹き込み、試料(1)を延伸した。

延伸フイルム及び末延伸のプレスシートに A&を実空素着して電極として、1 KHz かよび室温にかける比跨電率 E 及び室温でD O 1 O O V を印加1 分後の体験固有抵抗 A を測定した。その結果を第1 表に示す。

第 1 表

	ε	P(()==)	海ざ(畑)	延伸倍率	(学/司)
プレスシート	2 1. 9	1 013~14	100	<u></u> -	194
延伸フイルム1.	3 7. 9	1 015-14	13	7.69	2580
. 2.	3 9. 6	1 018~14	11.5	8.7 D	3050
<i>•</i> 3.	40.5	1 015~14	10.8	9.26	3320

■ 延伸倍率は厚さから求めた。

宴当例 2

実施例1と同じPVDFとチタン酸パリウムの他に、カーボンブラック(商品名「デンカブラック」: 電気化学開製)を体験分率69:25:6とし、トリアリルイソシアレートをPVDF100重量部に対し2重量部が加し、実施例1と同様にして熱ロールで混合し、熱プレスで成形を行ない、「般制により無くさせ、そして延伸を行なった。その結果を第2表に示す。

第二名 安

	ε	ρ (Ωm)	MS(cm)	延伸倍率	
プレスシート	4 1. 1	108~9	98	1	371
延伸フイルム4	56.9	1015-14	260	3.77	1940
• 5	5 5.6	1 013~14	235	4.1 7	2090
, 6	5 Ú	1012~14	200	4.9 0	2210

以上の実施例において、 御電串 € は プレスシートの値より密維状態で発伸したフイルムのほうが 大きくなつている。 これは複合体の酶電率は、 そ

ては錦電車の低下を招くのに対し、この発明による方法によつては、舒電率が向上し、しかも存襲 化により極めて大きな舒電容量が得られるのである。

4. 固面の簡単な説明

数は実施例で用いた延伸装置の 1 部を切り欠い て示した質面図である。

なお図面に用いた符号において、

(212) ……… パッキング

(8) …… リング

(4) シリンダー

である。

代理人 土農 静

のマトリックスの鋳電率に大きく依存することを 考慮すると、解數状態の延伸によつて、ポイドの 発生及びカーポンプラック粒子の配向を最小限度 に抑え、かつ、マトリックスの鋳電率が増大した ととによるものであると考えられる。

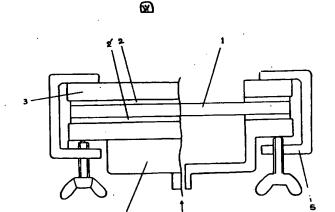
従来例 1

実施例と同じ P V リ P 及びチタン酸 パリウムを用いて、体験比 7 3 : 2 7 の組成物を熱ロール 混合により作製し、熱プレスによつて厚み 1 90 am のシート状に成形した後、このシートを一軸延伸 供によつて 1 5 0 でで 3 8 倍に延伸した。

第 3 表

	ε) (m) (単さ
プレスシート	2 U.D	192
一軸延伸フイルム	1 3.9	33

以上の何からも明らかなように、冷酷仰によつ



特開昭58-69252(6)

(自発) 手続補正書

昭和56年12月 4日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和 5 6 年 特 許 取 第 1 6 8 0 7 2 号 ·

2. 発明の名称

師に体フイルムなよびその製造方法

3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人

東京都中央区日本播製留町港丁目九番拾港号

具羽化学工英株式会社

4. 代 理 人 〒160

東京都新省区西新省1の9の18 永和ビル 電路東京(©3)348-022248 (代表)

月

(6595) 弁理士 土

年

名)

昭和

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

5. 補正命令の日付

明維書の発明の評価を説明の書

8. 補正の内容

存許方 50.12. 7 出版第二課

8

(自発) 手 総 補 正 書

昭和57 年2 月10日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和 5 6 年 特 許 服 邦 1 6 8 U 7 2 号

2. 発明の名称

爵能体フィルムか上びその選挙方法

3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人

> 桌系都中央区日本福福智町也丁目九番命记号 (110) 具羽化学工桌体式会社

4. 化 萝 人 **T** 160

東京都新宿区西新宿 L の 9 の18 水和ビル 電話東京 (G3) 346 - 0222 著 (代表)

(6595) 弁理士 土



日

名)

- 5. 補正命令の日付 (発送日) 昭和 Œ Я
- 6. 補正により増加する発明の数
- 明淵書の特許請求の知識の議 及び発明の許潔な説明の義 7. 袖正の対象
- 8. 補正の内容

男綱書籍8頁第9行目の「い、」の後に「均一 な延伸が困難となり、フイルム成形ができなかつ たり、またできたとしても均一な物性が得られな くなり」を挿入する。

一以 上一

- 1) 疫許請求の範囲を別紙の通り補正する。
- 2) 発明の辞典な説明の概を次のように補正する。
 - (1) 銅編書票5責票3行目の「無押」の即に、 「かかる複合米においては」を押入する。
 - (2) 网络黄1行目の「ゲル」の頭に、「あらか じめ師は体磁器収子を分散させた後」を押入す ۵.
 - (3) 岡6頁3行目の「化醇単体供益収子」を削 耸する。

-以 上-

2 停止請求の範囲

1、ゲル分率が2 U 乃至7 5 多になるように果 値された熱可酸性何度に終る体質の収予を分 飲させ、そして結伴成形されていることを特慮 とする時間体フィルム。

2、毎日体金収子が含有されていることを特象とする特許請求の範囲形1 項出載の静地体フイルム。

る。毎年体放在子がカーボンブラツクであることを特徴とする特許請求の範囲係2 項配収の経 11年フィルム。

4、 熱可酸性肉脂が卵化ビニリデン肉脂である ことを特徴とする特許耐不の範囲部1 項乃至語 3 項のいずれか1 項に配収の時に体フイルム。 5、 縁に体磁器値位子が強時に体磁器機粒子で あることを特徴とする特許耐不の範囲部1 項乃 至第4 項のいずれか1 項に配収の時に体フイル

6、強の場合体機器被粒子がペロプスカイト型機 防電体機器被粒子であることを呼吸とする特許

数を点よりも20℃はい温度より高い温度であり、かつ、その何服の分解開始温度よりはい温度で延伸する工程からなることを特象とする誘
単体フィルムの製造方法。

11、最可避性例期を果備させる工程が、無可疑性費脂に予じめ果賃剤を貼合させた上で放射機果賃させることによつて行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の酵電体フィルムの製造方法。

12、 機可酸性関節が卵化ビニリデン関節であることを特象とする特許前求の範囲係1 U 項または第1 1 項記載の時に体フィルムの製造方法。
13、 延伸する工程が果備工程の終了依になされることを特象とする特許請求の範囲部1 0 項乃至第1 2 項のいずれか1 頃に記載の時に体フィルムの製造方法。

14、延伸する工程が果備工程の中途段階から開始されるととを特象とする特許請求の範囲第10 項乃至第12項のいずれか1項に記載の酵電体フィルムの製造方法。 雌求の戦闘第5項記載の時後がフィルム。

7、 時間体磁器仮収子が感化チタン系磁器仮収子であるととを特徴とする特許請求の組出系) 項乃函第4項のいずれか1項に記載の時間体フィルム。

8、韓馬体供資政立子の担任が UU1 万至1 U д m であることを特象とする特許 間求の範囲 m 1 項 乃至第7 項のいずれか1 頃に記載の母尾体フィルム。

9、緑城体域器被粒子が組成物中10~609 の体験分率を占めることを特徴とする特許結果 の範囲第1項乃至部3項のいずれか1項に記載 の縁端体フィルム。

10、師事体低資飲粒子と熱可製性問題からなる 組成物の感可塑性問題を保備させる工程、そし て、その熱可塑性問題が結晶例分子である場合 にはその問題の感点よりも20ではい速度より 高い温度であり、かつ、その問題の分解問始退 度より低い温度で、また、その熱可避性問題が 無定形高分子である場合にはその問題のガラス

15、延伸工程がインフレーション伝によりなされるととを特徴とする特許請求の範囲系1 U 項乃至第1 4 項のいずれか1 項に記載の誘電ドフイルムの製造方法。

-以 上-

特開昭58-69252(8)

(自発) 手続補正書

昭和5 月 月 月 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 昭和 5 6 年 特 許 顧 第 1 6 8 0 7 2 号

2. 発射の名称

時電体フィルムかよびその製造方法

3. 補正をする者 事件との関係

特許出顧人

東京都中央区日本橋場留町壱丁目九番拾壱号 (110) 呉 羽 化 学 工 葉 株 式 会 社

 代 蹇 人 〒160 東京都新山区西新宿1の9の18 永和ビル 和路東京(03) 248-0222番(代表)



5. 補正命令の日付(発送日) 昭和 年 月

6. 補正により増加する発明の数

7. 補 正 の 対 象 明線省の発明の詳細を説明の組

8. 補正の内容

(1)、明細書第12页第7行目と第8行目の間に下 記の文を加入する。

「とのように架橋後、高温で延伸するととによ り、熱可塑性樹脂が静電体像粒子を網状に包み とんだまま延伸されるので、より均一な膜を得 るととが可能となる。」

(2)、同第13頁第13行目「204」;」を「204」(平均粒径1.5 μm);」に訂正する。(3)、同第13頁第20行目「橋させた。」の後に「とのグル分率は57gである。との測定はシメテルアセトアマドに100℃で2時間将解させた後の未溶解物の重量から求めたものである。」を加入する。

(4)、同第15頁第3行目最後に「(平均粒径0.4 # M)」を加入する。

-以 上-